### PCT

#### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Buro



#### INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 3:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 84/00982

C25D 11/24

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

15. März 1984 (15.03.84°

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/CH83/00100

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. September 1983 (01.09.83)

(31) Prioritätsaktenzeichen:

5258/82-6

(32) Prioritätsdatum:

3. September 1982 (03.09.82)

(33) Prioritätsland:

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FFA FLUG- UND FAHRZEUGWERKE AG [CH/CH]; CH-9423 Altenrhein (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRÜNINGER, Edgar [CH/CH]; Brunnenackerstrasse 1, CH-9422 Staad

(74) Anwalt: ISLER & SCHMID; Walcherstrasse 23, CH-8006 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), Europäisches Patent, LU (europäisches Patent), Europäis tent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelas senen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Än

derungen eintreffen.

(54) Title: RECOMPRESSION PROCESS

(54) Bezeichnung: NACHVERDICHTUNGSVERFAHREN

(57) Abstract

Anodized metal surfaces are cold pressed while they are treated at a temperature lower than 30°C in a still wet state with an aqeous solution containing nickel salt and at least one fluoride. The solution may contain further additives for example a preservating agent, optionally dissolved in a solubilization agent such as alcohols.

(57) Zusammenfassung

Anodisch oxidierte Metalloberflächen werden kalt verdichtet, indem sie bei einer Temperatur unter 30° C in noch nassem Zustand mit einer wässerigen Lösung behandelt werden, welche mindestens ein Nickelsalz und mindestens ein Fluorid enthält. Die Lösung kann weitere Zusätze enthalten, z.B. ein Konservierungsmittel, gegebenenfalls gelöst in einem Lösungsvermittler, wie Alkohole.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT AU BE BR CF CG CH DE DK FI FR GA GB HU JP	Österreich Australien Belgien Brasilien Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Kamerun Deutschland, Bundesrepublik Dänemark Finntand Frankreich Gabun Vereinigtes Königreich Ungarn Japan	LI LK LU MC MG MR MW NL NO RO SE SN SU TD TG US	Liechtenstein Sri Lanka Luxemburg Monaco Madagaskar Mauritanien Malawi Niederlande Norwegen Rumänien Schweden Senegal Soviet Union Tischad Togo Vereinigte Staaten von Amerik
GA GB HU	Gabun Vereinigtes Königreich Ungam	SN SU TD TG	Senegal Soviet Union Tschad

- 1 -

#### Nachverdichtungsverfahren

Beim bekannten anodischen Oxidieren von Metalloberflächen, insbesondere solchen aus Leichtmetallen,
wie z.B. Aluminium, durch Umwandlung der obersten Metallschichten entstehen Schutzschichten aus dem entsprechenden Metalloxid. Hierbei entstehen feinporige Ueberzüge,
die sich für Reaktionen mit verschiedenen Reagentien und/
oder Farbstoffen eignen, die es heute ermöglichen, insbesondere Aluminiumoberflächen in einer grossen Anzahl
Farbtöne einzufärben. Je nach dem Verwendungszweck dieser
als "eloxierte" Aluminiumgegenstände bekannte Produkte im
Innen- oder Ausseneinsatz werden mehr oder weniger wetterfeste Oberflächen benötigt. Die diversen hierfür geeigneten Färbemittel und deren Anwendung sind dem Fachmann
bestens bekannt und benötigen hier keiner näheren Erläuterung.

Allen anodischen Oxidationsverfahren ist gemeinsam, dass die erhaltenen Oberflächen, ob farblos oder
in einer oder mehreren Stufen gefärbt, gegen Berührung



- 2 -

und gegen korrodierende Substanzen empfindlich sind. Um diesen grossen Nachteil zu beheben, wurden verschiedene Nachverdichtungsverfahren, sogenannte Sealverfahren, entwickelt, durch welche eine berührungs- und korrosionsfeste Oberfläche erhalten wird. Das gebräuchlichste dieser Nachverdichtungsverfahren ist eine Behandlung mit kochendem Wasser oder Dampf, bekannt als Heisswasser- und Dampfsealing. Diese Verfahren erfordern einen sehr hohen Energieverbrauch. Ein weiterer Nachteil der Heisswasserbehandlung ist die Bildung einer unerwünschten Ablagerung aus Kalk und anderen im Badwasser gelösten Salzen und Verunreinigungen, welche anschliessend in einem zusätzlichen Arbeitsgang mechanisch entfernt werden muss. Zur Verhinderung solcher Ablagerungen wurden sogenannte Sealhilfsmittel vorgeschlagen, die im allgemeinen auf der Basis hochmolekularer Verbindungen aufgebaut sind, das Verfahren jedoch wiederum verteuern, da sie ergänzt werden müssen.

Auch Metallsalze, wie Nickelsalze, z.B. Nickelacetat, wurden als Zusatz zu den Heisswasserbädern bereits
vorgeschlagen, um die Verichtung noch zu verstärken. Die
Verdichtungswirkung dieser Salzbäder tritt bereits bei
einer Temperatur von 70°C ein, erfordert also keine Siedetemperatur, doch bildet sich auch hier ein sehr starker

- 3 -

Belag, der nicht auf der Oberfläche belassen werden kann.

Ein weiterer Nachteil der bisher vorgeschlagenen Sealverfahren besteht ferner darin, dass bereits ein höherer Gehalt an Silikaten, Phosphaten, Chloriden und dergleichen im Wasser als "Sealgift" wirkt, d.h. es entstehen Schichten ungenügender Qualität, die im Salztest sehr rasch abgebaut werden und durchkorrodieren.

Eine weitere Schwierigkeit der bisher bekannten Sealbäder besteht ferner darin, dass sie üblicherweise eine Lebensdauer von etwa 3 bis 6 Wochen aufweisen. Nach dieser Zeit sind sie unbrauchbar und müssen weggeworfen werden.

Es wurde nun ein neues Sealverfahren entwickelt, welches eine Behandlung bei Temperaturen unter 30°C und insbesondere auch bei Zimmertemperatur erlaubt, keine Badverunreinigung bewirkt, nur den Ersatz der durch das Behandlungsgut entfernten Badbestandteile aber keine Erneuerung des Bades benötigt und hervorragende Verdichtungen der Ueberzüge ergibt.

Ueberraschenderweise wurde gefunden, dass sich diese Resultate durch Behandlung der anodisch oxidierten und gegebenenfalls gefärbten Metalloberflächen, insbesondere Aluminiumoberflächen, mit einer wässerigen Lösung,



- 4 -

welche ein Nickelsalz und ein Fluorid enthält, erzielen lassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Nachverdichtung anodisch oxidierter ungefärbter oder gefärbter Metalloberflächen, insbesondere Aluminiumoberflächen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die noch nasse Oberfläche bei einer Temperatur unter 30°C mit einer wässerigen Lösung behandelt wird, welche mindestens ein Nickelsalz und mindestens ein Fluorid enthält.

Als Nickelsalze eignen sich anorganische Nickelsalze, wie Nickelchlorid, -sulfat, -carbonat, -nitrat, usw., wie auch organische Nickelsalze, wie Nickelacetat und andere. Das Fluorid ist vorzugsweise ein Fluorid eines Alkalimetallsalzes, wie Natriumfluorid, Kaliumfluorid, usw., oder des Ammoniums, z.B. (NH<sub>4</sub> HF<sub>2</sub>, oder ein organisches Fluorid.

Vorzugsweise werden die Salze in annähernd stöchiometrischen Mengenverhältnissen von Nickelsalz zu Fluorid eingesetzt, wobei beim Nickelsalz auch das vorhandene Kristallwasser zu berücksichtigen ist. Es können auch grössere oder kleinere Mengen des Nickel- oder Fluoridsalzes verwendet werden, doch sind die Resultate im allgemeinen weniger gut.



-- 5 --

Die optimale Zugabe an Salzen pro Liter Badflüssigkeit richtet sich nach der jeweils zu behandelnden Oberfläche und kann durch einfache Versuche ermittelt werden. Im allgemeinen beträgt der Salzzustand
total (Nickelsalz und Fluorid) etwa 1 bis 20 g/Liter,
wobei eine Menge von etwa 10 g/Litern für Aluminiumoberflächen bevorzugt wird.

Das pH der Behandlungslösung liegt mit Vorteil im leicht sauren Bereich, z.B. bei 5,5 bis 5,8 und kann mit einer üblichen Säure, z.B. Essigsäure, eingestellt werden.

Die Behandlung erfolgt bei einer Temperatur unter 30°C, vorzugsweise bei Zimmertemperatur, wodurch der Energieverbrauch drastisch herabgesetzt werden kann. Die Berührungszeit der Salzlösung mit der Metalloberfläche ist nicht kritisch. Im allgemeinen beträgt sie mindestens etwa 10 Minuten. Die Behandlung kann durch Eintauchen in ein Sealbad oder durch Besprühen, Aufpinseln oder auf jede beliebige Art erfolgen. Die behandelte Oberfläche wird im allgemeinen nach der Behandlung mit kaltem Wasser abgespült, doch kann diese Spülung ohne weiteres wegfallen ohne nachteilige Wirkung auf die Qualität der Oberfläche zu haben.



-6-

Insbesondere, wenn Bäder zur Sealbehandlung verwendet werden, empfiehlt sich der Zusatz eines Konservierungsmittels, wie sie z.B. auch für Färbebäder und andere galvanische Bäder üblich sind, z.B. Formalin, "Preventol" und andere; im allgemeinen genügt ein Zusatz von 0,01 g/Liter. Falls das Konservierungsmittel nicht wasserlöslich ist, kann es in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, z.B. einem niederen aliphatischen Alkohol, wie Methanol, Aethanol, Propanol, n- oder iso-Butanol, usw. gelöst der wässerigen Seallösung zugesetzt werden. Ein derartiger Zusatz kann auch für Lösungen zum Aufspritzen, Aufbürsten, usw. empfehlenswert sein, wenn diese Lösungen längere Zeit offen aufbewahrt werden, da sie unter Umständen leicht von Mikroorganismen befallen werden.

Die Seallösungen können weitere übliche Zusätze, wie Netzmittel und dergleichen, enthalten.

Es ist wichtig, dass die zu behandelnden Oberflächen in noch nassem Zustand der erfindungsgemässen
Sealbehandlung unterzogen werden, d.h. praktisch unmittelbar im Anschluss an die Oxidation oder Färbung, bzw. an
die letzte Spülung. Sobald die Oxidschicht zu trocken beginnt, ergibt das erfindungsgemässe Verfahren die gewünsch-

- 7 -

te Verdichtung nicht mehr, selbst wenn die Oberfläche wieder benetzt wird. Dies ist im Gegensatz zu den bisherigen Heisssealverfahren, bei welchen die Oberfläche in trockenem Zustand auch nach längerer Lagerung noch verdichtet werden kann.

Das erfindungsgemässe Verfahren ergibt eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit und ein glattes, ansprechendes Aussehen der Oberfläche.

Die Verdichtungswirkung hat z.B. bei Aluminium im allgemeinen nach 24 Stunden ihr Maximum erreicht. Die behandelten Gegenstände weisen darin eine bleibende Korrosionsfestigkeit auf und eignen sich für alle üblichen Verwendungszwecke. Hierbei ist keinerlei Ablagerung oder Hydratbildung auf den Oberflächen zu beobachten.

Der Abtragswert für Aluminiumblech bestimmt nach ISO 3210, der gemäss der heute geltenden Eurasnorm bei Heissverdichtung bis zu 30 mg/dm² betragen darf, liegt bei erfindungsgemäss kaltverdichteten Blechen bei etwa 7 bis 10 mg/cm². Die erhaltenen Abtragswerte sind sowohl bei farblos eloxierten Aluminiumoberflächen wie insbesondere bei z.B. mit elektrolytischer Metallsalzfärbung gefärbten Aluminiumoberflächen gegenüber denjenigen von



- 8 -

heissverdichteten Oberflächen (mit oder ohne Salzzusatz) wesentlich verbessert.

Ausser der beträchtlichen Energie-Ersparnis bieten die erfindungsgemäss verwendeten Lösungen den Vorteil, wesentlich weniger umweltbelastend zu sein als die bisherigen, da ihre Lebensdauer praktisch unbeschränkt ist, sie also nicht weggeworfen werden müssen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein handelsfähiges Mittel zur Durchführung des obigen Kaltsealverfahrens. Dieses Mittel ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Nickelsalz und mindestens einem Fluorid der oben beschriebenen Art. Das Mittel kann als trockenes Gemisch, als Paste oder als Konzentrat vorliegen. Vorzugsweise enthält es die Salze in annähernd stöchiometrischem Verhältnis von Nickelsalz . H<sub>2</sub>0 zu Fluorid. Das Mittel kann bereits weitere Zusätze, wie Netzmittel, Konservierungsmittel, usw. enthalten, doch können diese auch getrennt beim Zubereiten der Lösung zugesetzt werden. Das Mittel ist unbeschränkt haltbar und kann z.B. in solcher Dosierungsform abgepackt werden, dass keine Wägung, Messung oder dergleichen beim Ansetzen der Lösung oder bei deren Ergänzung mehr notwendig ist.



-9-

### Beispiel 1

Ein Bad wird hergestellt durch Auflösen von 10 g/Liter eines Gemisches aus 262,9 g Ni(SO<sub>4</sub>) . 6H<sub>2</sub>O und 42,0 g NaF in Wasser. Dieser Lösung werden 0,5 g/Liter des Netzmittels "Ekalin F" (Sandoz) und 0,01 g/Liter "Preventol" (Bayer), gelöst in 10 g/Liter Butanol zugesetzt und der pH der Lösung mit Essigsäure auf 5,6 eingestellt.

Aluminiumprofile, die auf übliche Art farblos eloxiert und von denen ein Teil zusätzlich mit "Colinal" 3175 gefärbt wurden (Schichtdicke 24 µ), wurden unmittelbar nach Verlassen des letzten Spülbades in das obige Bad, das eine Temperatur von etwa 25°C aufwies, verbracht und 15 Minuten darin belassen. Nach 24 Stunden betrug der Abtragswert bei den farblosen Oberflächen 6,9 bei den gefärbten Oberflächen 9,4 mg/dm².

## Beispiel 2

Zum Vergleich wurden gleiche farblos eloxierte Profile mit einer Schichtdicke von 24 u der üblichen Heissverdichtung unterworfen, wobei Abtragswerte von 16,4 mg/dm<sup>2</sup> erhalten wurden. Gleiche farblos eloxierte, unverdichtete Profile ergaben nach Verdichtung wie in Beispiel 1 beschrieben, einen Abtrag von 14,4 mg/dm<sup>2</sup>.



## Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Nachverdichtung der Oberfläche von anodisch oxidierten, ungefärbten oder gefärbten Metallen, insbesondere Aluminium, dadurch gekennzeichnet, dass man die noch nasse Oberfläche bei einer
  Temperatur unter 30°C mit einer wässerigen Lösung in
  Berührung bringt, welche mindestens ein Nickelsalz und
  mindestens ein Fluorid enthält.
- 2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation des Fluorides ein Alkali, vorzugsweise Natrium oder Kalium, Ammonium oder ein einwertiger organischer Rest ist.
- 3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung ein pH im leicht sauren Bereich aufweist, z.B. zwischen 5,5 und 5,8.
- 4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze in annähernd stöchiometrischer Menge von Nickelsalz, ein-



schliesslich Kristallwasser, zu Fluorid verwendet werden.

- 5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Lösung ein Konservierungsmittel und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, z.B. ein Netzmittel, zugesetzt werden.
- 6. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Nickelsalz und mindestens ein Fluorid enthält.
- 7. Mittel nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorid ein Alkalimetallfluorid, ein Ammoniumfluorid oder ein Fluorid mit organischem Kation ist.
- 8. Mittel nach Patentanspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es die Salze in annähernd stöchio-metrischem Verhältnis von Nickelsalz, einschliesslich Kristallwasser zu Fluorid enthält.
- 9. Mittel nach einem der Patentansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es weitere Hilfsmittel, wie Netzmittel, Konservierungsmittel, usw., enthält.
- 10. Aluminiumgegenstand, dadurch gekennzeichnet, dass seine Oberfläche nach dem Verfahren gemäss
  Patentanspruch 1 behandelt wurde.



### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or				International Application No P	CT/CH83/00100
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT **  Classification System  Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched *  III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT **  Category* Classion of Document, 1* with Indication, where appropriate, of the relevant passages 1*  A US, A, 3071494 (HUMPHREYS), 01 January 1963, see column 2, lines 60-67  A US, A, 3494839 (CHAMBERS), 10 February 1970  A US, A, 4103048 (ALEXANDER), 25 July 1978  A Metal Finishing Abstracts, vol. 22, No. 4, July/August 1980, Hampton Hill (GB), see page 269D, left-hand column & JP, A, 54116350 (NTPPON SENKA K.K.)  02 March 1978 (02.03.78)  **A convenient the top of particular relevance "F" antier document but published on or after the international filing date of another citation or other specific areas not as specific and international relevance of the specific areas on th	I. CLASS	IFICATION	OF SUBJECT MATTER (if several classific	cation symbols apply, indicate all) 3	
Classification System   Clas	_	_		nal Classification and IPC	
Classification System   Classification Symbols   Classification Symbols	Int.	.Cl. <sup>3</sup> :	C25D 11/24		
Classification Symbols  Int.Cl. 3  C25D  Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched **  Category * Clation of Document, 1* with indication, where appropriate, of the relevant passages 17  Relevant to Claim No. 18  A US, A, 3071494 (HUMPHREYS), 01 January 1963, see column 2, lines 60-67  A US, A, 3494839 (CHAMBERS), 10 February 1970  A US, A, 4103048 (ALEXANDER), 25 July 1978  A Metal Finishing Abstracts, vol. 22, No. 4, July/August 1980, Hampton Hill (GB), see page 269D, left-hand column & JP, A, 54116350 (NIPPON SENKA K.K.)  02 March 1978 (02.03.78)  *Special categories of cited documents: 19  "A" document defining the general state of the art which is not concluded to be of particular relevance to the stabilish the publication date of another citation or other special reason (sa specified)  """ document of the special reason (sa specified)  """ document of the special reason (sa specified)  """ document referring to an oral disclosure, use, sublition or "produced in the first of the international filing date of provided in the first of the considered of validation of the special reason (sa specified)  """ document and particular relevance; the claimed invention or other special reason (sa specified)  """ document member of the same patent family  N. CERTIFICATION  Date of the Actual Completion of the International Search ** Date of Mailing of this International Search Report 1	II. FIELDS	SEARCH			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched •    III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT:*    Category*   Citation of Document, 16 with indication, where appropriate, of the relevant passages 17   Relevant to Claim No. 18					
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched 5    III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT:*  Category*   Citation of Document, 16 with Indication, where appropriate, of the relevant passages 17   Relevant to Claim No. 18  A US, A, 3071494 (HUMPHREYS), 01 January 1963, see column 2, lines 60-67  A US, A, 3494839 (CHAMBERS), 10 February 1970  A US, A, 4103048 (ALEXANDER), 25 July 1978  A Metal Finishing Abstracts, vol. 22, No. 4, July/August 1980, Hampton Hill (GB), see page 269D, left-hand column & JP, A, 54116350 (NTPPON SENKA K.K.) 02 March 1978 (02.03.78)  1	Classificatio	on System	С	Jassification Symbols	
iii. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT:  Category* Citation of Document, 16 with indication, where appropriate, of the relevant passages; 17  A US, A, 3071494 (HUMPHREYS), 01 January 1963, see column 2, lines 60-67  A US, A, 3494839 (CHAMBERS), 10 February 1970  A US, A, 4103048 (ALEXANDER), 25 July 1978  A Metal Finishing Abstracts, vol. 22, No. 4, July/August 1980, Hampton Hill (GB), see page 269D, left—hand column & JP, A, 54116350 (NIPPON SENKA K.K.)  02 March 1978 (02.03.78)  **Special categories of cited documents: 15  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance in the service of another considered to be of particular relevance in the service of another considered to be of particular relevance in the service of another citation or other special reason (as specified) or other means  """ document which may throw doubts on priority claim(s) or citation or other special reason (as specified) or other means  """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) or other means  """ document faming to an oral disclosure, use, exhibition or other means  """ document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  """ document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  """ document to considered in over or other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined	Int.	.c1. <sup>3</sup>	C25D	·	·
A US, A, 3071494 (HUMPHREYS), 01 January 1963, see column 2, lines 60-67  A US, A, 3494839 (CHAMBERS), 10 February 1970  A US, A, 4103048 (ALEXANDER), 25 July 1978  A Metal Finishing Abstracts, vol. 22, No. 4, July/August 1980, Hampton Hill (GB), see page 269D, left-hand column & JP, A, 54116350 (NIPPON SENKA K.K.)  02 March 1978 (02.03.78)  **Testiles document but published on or after the international filling document of the clied to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "I' decument published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "P decument published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "Y CERTIFICATION  Date of Malling of this international Search ** Date of Malling of this international Search filling date of the Actual Completion of the international Search ** Date of Malling of this international Search filling of the international Search filling of this international Search filling filling filling filling of this international Search filling filli					-
A US, A, 3071494 (HUMPHREYS), 01 January 1963, see column 2, lines 60-67  A US, A, 3494839 (CHAMBERS), 10 February 1970  A US, A, 4103048 (ALEXANDER), 25 July 1978  A Metal Finishing Abstracts, vol. 22, No. 4, July/August 1980, Hampton Hill (GB), see page 269D, left-hand column & JP, A, 54116350 (NIPPON SENKA K.K.)  02 March 1978 (02.03.78)  **Special categories of cited documents: 15  "A" document defining the general state of the art which is not see page 269D, left-hand column & JP, A, 54116350 (NIPPON SENKA K.K.)  02 March 1978 (02.03.78)  **T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the principle or theory underlying the cited to und					
*Special categories of cited documents: 15  "A US, A, 3494839 (CHAMBERS), 10 February 1970  A US, A, 4103048 (ALEXANDER), 25 July 1978  A Metal Finishing Abstracts, vol. 22, No. 4,     July/August 1980, Hampton Hill (GB),     see page 269D, left-hand column     & JP, A, 54116350 (NIPPON SENKA K.K.)     02 March 1978 (02.03.78)  "T" later document published after the international filing data or priority date and not in conflict with the application by cited to understand the principle or theory underlying the considered to be of particular relevance: "I'd document which may throw doubts on priority claim(s) or which is clude to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "I'd document referring to an oral disclosure, use, estibilition or which is cluded to stabilish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "P" document referring to an oral disclosure, use, estibilition or "P" document republished grior to the international filing date but in the art.  "Y" document published after the international filing date but in the art.  "A" document published after the international filing date but in the art.  "A" document published after the international filing date but in the art.  "A" document member of the same patent family  IV. CERTIFICATION  Date of the Actual Completion of the International Search **  Date of the Actual Completion of the International Search **  Date of Mailing of this International Search **	<del></del>				I Deleverate Claire No. 18
*Special categories of cited documents: 15  *Special categories of cited documents: 15  *A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevances. 1972 and document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.  "E" earlier document by published on or after the international filling date which may throw doubte on priority datamap or citation or other special reason which are priority datamap or citation or other special reason (as specified)  """ document defining to an oral disclosure, use, exhibition or other special reason (as specified)  """ document defining to an oral disclosure, use, exhibition or other special reason (as specified)  """ document member of the same patent family  IV. CERTIFICATION  Date of the Actual Completion of the international Search *  Date of Mailing of this International Search Report *  ""A user document published after the international filing date but in the art.  """  """  Later document published after the international filing are not considered to understand the principle or theory underlying the critical priority date claimed invention and the considered i	Category •	Citati	on of Document, 15 with Indication, where appro	opnate, of the relevant passages 17	Relevant to Claim No. 18
A Us, A, 4103048 (ALEXANDER), 25 July 1978  A Metal Finishing Abstracts, vol. 22, No. 4,     July/August 1980, Hampton Hill (GB),     see page 269D, left-hand column     & JP, A, 54116350 (NIPPON SENKA K.K.)     02 March 1978 (02.03.78)  *A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filing date  "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "B" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "V" document member of the same patent family  IV. CERTIFICATION  Date of the Actual Completion of the International Search *  Date of Mailing of this International Search Report *  Date of Mailing of this International Search R	A	us,			3,
* Special categories of cited documents: 15  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance in filing date or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed discourse, use, exhibition or other special reason (as specified)  "D' CERTIFICATION  Date of the Actual Completion of the International Search 2 Date of Mailing of this International Search Report 2	A	us,	A, 3494839 (CHAMBERS)	), 10 February 197	d
"Special categories of cited documents: 15  "All document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" sarrier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" document of particular relevance; the claimed invention considered novel or cannot be considered involve an inventive step when it cannot be considered involve an inventive step when it cannot be considered only one more other such document of particular relevance; the claimed invention or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  IV. CERTIFICATION  Date of Mailing of this international Search Report 2	A	US,	A, 4103048 (ALEXANDE)	R), 25 July 1978	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "V. CERTIFICATION  Date of the Actual Completion of the international Search 2  or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cannot be considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step  "Y" document of particular relevance; the claimed inventic cannot be considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered to evaluate the principle of the claimed inventic cannot be considered novel or cannot be considered to evaluate the principle of the claimed inventic cannot be considered to evaluate the principle of the claimed inventic cannot be considered novel or cannot be considered to evaluate the principle of the claimed inventic cannot be considered to eval	A	July/August 1980, Hampton Hill (GB), see page 269D, left-hand column & JP, A, 54116350 (NIPPON SENKA K.K.)			
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  IV. CERTIFICATION  Oor priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority determinational filling date but later than the priority date claimed  or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority determinational filling date or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority or theory underlying the cited to understand the priority or extend the priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority determinational filling date but later than the priority date claimed invention or other such document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skills in the art.  "A" document member of the same patent family  IV. CERTIFICATION  Date of Mailing of this International Search Report 2				_	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  IV. CERTIFICATION  Oor priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority determinational filling date but later than the priority date claimed  or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority determinational filling date or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority or theory underlying the cited to understand the priority or extend the priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority determinational filling date but later than the priority date claimed invention or other such document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skills in the art.  "A" document member of the same patent family  IV. CERTIFICATION  Date of Mailing of this International Search Report 2		ļ			
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "V. CERTIFICATION  Date of the Actual Completion of the international Search 2  or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the fine to understand the principle or theory underlying the cannot be considered novel or cannot be considered to understand the principle of the claimed invention or or priority document of particular relevance; the claimed invention or					
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "V. CERTIFICATION  Date of the Actual Completion of the international Search 2  or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the fine to understand the principle or theory underlying the cannot be considered novel or cannot be considered to understand the principle of the claimed invention or or priority document of particular relevance; the claimed invention or					-
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  IV. CERTIFICATION  Oor priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority determinational filling date but later than the priority date claimed  or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority determinational filling date or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority or theory underlying the cited to understand the priority or extend the priority date and not in conflict with the application be cited to understand the priority determinational filling date but later than the priority date claimed invention or other such document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skills in the art.  "A" document member of the same patent family  IV. CERTIFICATION  Date of Mailing of this International Search Report 2			· .	•	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed  "V. CERTIFICATION  Date of the Actual Completion of the international Search 2  or priority date and not in conflict with the application be cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the fine to understand the principle or theory underlying the cannot be considered novel or cannot be considered to understand the principle of the claimed invention or or priority document of particular relevance; the claimed invention or			·	÷	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  IV. CERTIFICATION  Date of the Actual Completion of the international Search 2  Date of Mailing of this International Search Report 2	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another		ning the general state of the art which is not be of particular relevance int but published on or after the international the may throw doubts on priority claim(s) or to establish the publication date of another	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention	
IV. CERTIFICATION  Date of the Actual Completion of the International Search   Date of Mailing of this International Search Report   Date of Mailing of this International Search Report 2	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but		rring to an oral disclosure, use, exhibition or lished prior to the international filing date but	document is combined with or ments, such combination being in the art.	e or more other such docu- pobvious to a person skilled
Date of the Actual Completion of the International Search   Date of Mailing of this International Search Report   Date of Mailing of this International Search Report 2				- 200-mont includes of the Salit	
				Date of Mailing of this International	Search Report 2
					-
International Searching Authority:  Signature of Authorized Officer 20  European Patent Office				Signature of Authorized Officer 20	

## ANNEX TO The INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/CH 83/00100 (SA

5645

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 21/12/83

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publicati date
US-A- 3071494		None	
US-A- 3494839	10/02/70	None	
US-A- 4103048	25/07/78	US-A- 4031275	21/06/77

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/CH 83/00100

Internationales Aktenzeichen PCI/CH 85/00100					
I. KLASSI	FIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehre	ren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)*			
	Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nati	onalen Klassifikation und der IPC			
Int.	Kl. <sup>3</sup> : C 25 D 11/24				
II. RECHE	ACHIERTE SACHGEBIETE				
	Recherchierter M				
Klassifikati	onssystem	Klassifikationssymbole			
Int.	Int.Kl. <sup>3</sup> C 25 D				
	Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff ge unter die recherchierte	ehörende Veröffentlichungen, soweit diese n Sachgebiete fallen <sup>5</sup>			
		-			
III. EINSC	HLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>14</sup>				
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich	unter Angabe der Maßgeblichen Teile <sup>17</sup> Betr. Anspruch Nr. <sup>18</sup>			
A	US, A, 3071494 (HUMPHREYS) siehe Spalte 2, Zeilen				
<b>A</b> .	US, A, 3494839 (CHAMBERS)	10. Februar 1970			
A	US, A, 4103048 (ALEXANDER)	25. Juli 1978			
<b>A</b>	Metal Finishing Abstracts, Juli/August 1980, Hamp siehe Seite 269D, link & JP, A, 54116350 (NIP 2.3.1978	ton Hill (GB) e Spalte			
**Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹5:  "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsamanzusehen ist definiert, aber nicht als besonders bedeutsamanzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist  IV. BESCHEINIGUNG  Datum des Abschlusses der internationalen Recherche²  22. NOVEMBET 1983  Internationale Recherchenbehörde¹  "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen the meidedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern netedatum des der Erfindung zugrundeliegenden Theorie angeg ben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die bea spruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die veröffentlichum mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dies er kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist 1.8"  Weröffentlichung, die Nober 1.983  Unterschrift des bevollmächtigte Begreiteten 1.8"					
]	Europäisches Patentamt	G.H. KRUIDEMBERGI LUV			

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Oktober 1981)

# ANHANG ZUM INLERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT UBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/CH 83/00100 (SA 5645

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 21/12/83

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbe- richt angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffent- lichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffent- lichung
US-A- 3071494		Keine	
US-A- 3494839	10/02/70	Keine	
US-A- 4103048	25/07/78	US-A- 4031275	21/06/77

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

